

Practitioner's Docket No. 56868 (71987)

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re application of: S. Chou et al.
Application No.: 10/047,835
Filed: January 14, 2002
For: METHOD FOR RECOVERING AND PRODUCING C4-C6
DICARBOXYLATE FROM ALKALINE WASTE SOLUTION GENERATED
IN CAPROLACTAM PREPARATION PROCESS

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: Taiwan
Application Number: 090119851
Filing Date: 14 August 2001

Country:
Application Number:
Filing Date:

RECEIVED

APR 24 2002

TECH CENTER 1600/2900

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).


SIGNATURE OF PRACTITIONER

Reg. No. 33,860

Peter E. Corless

(type or print name of practitioner)

Tel. No. (617) 439-4444

EDWARDS & ANGELL, LLP

P.O. Box 9169

P.O. Address

Customer No. 21874

Boston, Massachusetts 02209

NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).
#119328

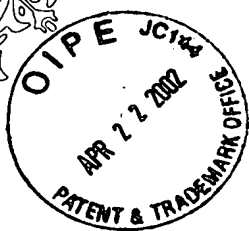
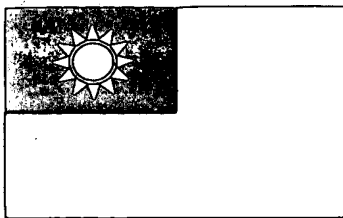
CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date: 4/11/02

Susan M. Dillon
(type or print name of person mailing paper)

Susan M Dillon
Signature of person mailing paper



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder：

申 請 日：西元 2001 年 08 月 14 日
Application Date

申 請 案 號：090119851
Application No.

申 請 人：中化興實業股份有限公司
Applicant(s)

RECEIVED

APR 24 2002

TECH CENTER 1600/2900

局 長

Director General

陳 明 邦

發文日期：西元 2002 年 1 月 9 日
Issue Date

發文字號：09111000266
Serial No.

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	自己內醃胺製程產生的廢鹼液中回收製造含4至6個碳的二元酸酯類的方法
	英 文	
二、發明 人	姓 名	1.周賢俊 2.王克舜 3.吳重和 4.劉耀忠 5.蔣 萍
	國 籍	中華民國
	住、居所	1.至5. 地址同 台北市東興路12號威京大樓10樓
三、申請人	姓 名 (名稱)	中化興實業股份有限公司
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	台北市東興路12號威京大樓10樓
	代 表 人 姓 名	馮亨

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 自己內醯胺製程產生的廢鹼液中回收製造含4至6個碳的二元酸酯類的方法)

本發明係關於一種自己內醯胺製程產生的廢鹼液中回收製造含4至6個碳的二元酸酯類的方法。己內醯胺製程產生的廢鹼液先用硫酸中和，調整其酸鹼值使水層與油層分離後，於該油層中加入硝酸作為氧化劑以進行氧化與轉化反應，將大部分有價物質氧化轉化成二元酸。接著進入兩段式濃縮裝置，第一段濃縮裝置將低沸點的單元酸及大部分硝酸餾出，第二段則藉高溫將殘留的硝酸及硝基化合物分解以回收大部分硝酸，並得到主要含4至6個碳的二元酸濃縮粗產物。該濃縮粗產物再加入含1至4個碳的烷基醇以進行兩段式酯化反應，第一段得到一半酸基完成酯

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

化的半反應酯化中間產物，第二段得到高酯化率的二元酸酯粗產物。該二元酸酯粗產物再經蒸餾得到高純度之單獨或混合的二元酸酯化合物，其可供用於無毒之環保型溶劑，或進一步作為二元醇的原料使用。本發明採用高效能氧化及改良的濃縮方式，可有效率地回收廢鹼液中大部分之有價物質，使回收的經濟效益大為提高。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

英文發明摘要（發明之名稱：

)

訂

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於一種簡單而有效的自己內醯胺製程產生的廢鹼液中回收製造含 4 至 6 個碳的二元酸酯類的方法。

背景技藝

以環己烷經液相空氣氧化而製造環己醇及環己酮在合成尼龍 6 及 66 等纖維工業上佔有相當重要的地位，尼龍 6 的原料己內醯胺及尼龍 66 的原料己二酸這兩種尼龍原料即是由環己醇及環己酮所製得。

在製造己內醯胺的製程中一般係利用鈷、鉻等觸媒在 150 至 160°C 及 8 至 10Kg/cm² 的條件下導入空氣將環己烷氧化為環己醇及環己酮，再經各種步驟例如肟化 (oximation) 及貝克曼轉位 (beckmann rearrangement) 等反應，進一步合成己內醯胺。

在環己烷的氧化反應中部分環己烷會過度氧化而生成一些中性物質及酸性物質，這些酸性物質會與中性醇類物質反應生成酯類，因此在氧化反應液中除主產物環己酮與環己醇外，尚存在有副產物如單元酸、二元酸（二元酸主要為丁二酸、戊二酸、及己二酸）、含氧酸、少量醇類、醛類、低分子之酯類與含環己醇基的酯類或酮類等化合物，及其他未知成份之複雜有機物質。為了分離這些副產物，在己內醯胺的製造過程中通常係利用氫氧化鈉溶液將這些副產物予以皂化及鹽化，形成鈉的有機酸鹽水溶液再與環己酮及環己醇分離，所得水溶液即稱為廢鹼液。

在廢鹼液中含有丁二酸、戊二酸、己二酸等二元酸之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

鹽類，經過酸化分離出丁二酸、戊二酸、己二酸等二元酸後，可與甲醇或其他醇類進行酯化反應而合成二元酸酯類產物，有很多的工業用途。例如以甲醇與含 4 至 6 個碳的二元酸反應，酯化生成的二元酸甲酯混合物即為一種高效能、高燃點、無毒性、溶解力強的環保型有機溶劑，深具市場潛力。另外己二酸甲酯可經酯化/氫化轉製成 1,6-己二醇而作為聚尿烷樹脂及聚酯樹脂的重要原料，商業經濟價值極高。

已往處理廢鹼液一般最常用的方法是利用焚化設備將廢鹼液燃燒轉化成碳酸鈉以回收裡面的鈉源。此種方法雖然最直接，但燃燒時會產生腐蝕性很強的鹼性物質威脅設備的壽命與安全性，及產生二氧化碳造成地球溫室效應等諸多困擾，及排放廢氣等環保問題，且因無法回收廢鹼液內的有價物質而失去可觀的經濟利益。因此為了回收該等廢鹼液中的有價物質，而有如下諸多專利被提出。

美國專利 US 6,063,958 中揭示對於己內醯胺製程中產生的廢鹼液先用含有質子的無機酸酸化中和之，調整其酸鹼值至 ≤ 3 而使油相與水相分離，其中水相為無機酸鹽例如硫酸鈉等之水溶液，油相則用含有質子的無機酸水溶液萃取其中的己二酸和 6-羥基己酸，使其分層後，其中的水層再使用醇、酮或酯類或其中任兩種之混合物萃取該水層中的己二酸和 6-羥基己酸，所得萃取液再用以萃取前述水相無機酸鹽例如硫酸鈉等水溶液中的己二酸和 6-羥基己酸，最後得到富含己二酸和 6-羥基己酸的醇、酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

或酯類或其中任兩種組成之萃取液，再經蒸餾以回收己二酸和 6-羥基己酸等有價物質，回收總產率為 50 至 55%。

日本專利特許公報昭 53-33567 號中揭示在環己烷氧化反應液中加入苛性鈉，所得之有機鹼性溶液以硫酸中和調整其酸鹼度，使水相與油相分離，水相為硫酸鈉溶液，油相為有機酸物質，分離出的油相先以不含有機物，重量濃度 15% 以上的硫酸鈉溶液萃取之，所得萃取液與前述分離出的水相合併，再以有機溶劑萃取上述合併液，所得萃取液經餾除溶劑後，進行酯化/氫化以製造 1,6-己二醇。

美國專利 US 4,442,303 中揭示有自己二酸製程中的廢水溶液回收含 4 至 6 個碳的二元酸之方法。使用含 1 至 3 個碳的烷基醇及含 6 至 20 個碳的烷基醇之混合物，與廢水溶液混合進行酯化反應，靜置分層後的有機層再經蒸餾得到含 4 至 6 個碳的二元酸與含 6 至 20 個碳的烷基醇之酯類化合物，如此可回收二元酸。

美國專利 US 4,052,441 中揭示對於環己烷使用空氣催化反應得到的反應混合物，加入鹼液以分離出含有單元酸、6-羥基己酸及二元酸等的廢鹼液，加入硫酸酸化中和而使油相與水相分離，其中水相為硫酸鈉水溶液，油相為有機酸。該油相經真空餾除低沸點的單元酸及水後冷卻結晶回收己二酸，母液則再經兩段蒸餾各別回收單元酸、6-羥基己酸及二元酸等，再予以酯化分餾得到酯類產品。結晶得到的粗己二酸則經再結晶或酯化等方式純化之。

美國專利 US 4,271,315 及 US 4,316,775 中揭示有回

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（⁴）

收己二酸製程中之廢液的方法。首先將廢液濃縮去除部份水份及揮發性物質，所得濃縮液中加入甲醇以進行酯化，再加入一種與水不互溶的有機溶劑以萃取其中含 4 至 6 個碳的二元酸甲酯，靜置分層後之有機層予以蒸餾回收有機溶劑後得到含 4 至 6 個碳的二元酸甲酯混合物。

以上專利雖然提出諸多有用的處理方法，但在回收有價物質的方式上仍有下列缺失：

1. 有些專利使用萃取方法，包括使用水溶性或水不互溶性的萃取劑回收有價物質。但是萃取步驟繁雜、有價物總回收效率低（低於 50%），仍然存在有很多有機殘留物，需要焚化或另外處理，因此僅能回收一部份有價物質。

2. 使用結晶法回收之有價物質中主要的二元酸為己二酸，其回收效率低而純度不佳，須經多重再結晶才能得到所需純度，而且其他有價物質例如 6-羥基己酸及其他二元酸無法回收。

3. 使用加入醇類直接酯化廢液的方法。在廢水溶液中加入醇類直接進行酯化反應，僅能回收部分的二元酸，例如 6-羥基己酸因含有 OH 基僅形成含 1 個酸的酯類，無法併入二元酸酯內出售。又，廢鹼液內除含有己二酸及 6-羥基己酸外，尚含有 20 至 40% 的低分子酯類化合物，例如含未皂化完全的環己醇基的酯類或酮類及一些含 4 至 6 個碳的內酯類等有價物質，如果沒有經過氧化而轉化成有用的二元酸，則有機殘留物會增加，二元酸回收量則相對減少而回收效益變小。因此用於己二酸製程之廢液回收方

五、發明說明(5)

法並不適用於己內醯胺製程中廢鹼液的有價物質回收。

發明概述

本發明人針對上述缺點，經深入研究後發現可簡單有效的回收廢鹼液中的有價物質而製造二元酸酯類的方法，其中係採用高效能的氧化和改良的濃縮方式，可有效率的回收廢鹼液中大部份的有價物質，由而大大提高回收的經濟效益。

因此本發明之目的係提供一種自己內醯胺製程產生的廢鹼液中回收製造含 4 至 6 個碳的二元酸酯類的方法，其可有效率的回收廢鹼液中大部份的有價物質。

在製造己內醯胺的製程中，將環己烷氧化所得之粗產物以鹼液皂化和鹽化，並以水萃取後分成兩層，其中有機層為環己醇及環己酮之混合物，水層則為有機酸之鈉鹽即廢鹼液。該廢鹼液先以硫酸中和，調整其酸鹼值而使水層與油層分離，水層主要含硫酸鈉故送往硫酸鈉工廠以回收硫酸鈉；油層則含有價物質，其成份大約如下：甲酸 1 至 3%、乙酸 1 至 3%、丁酸 2 至 5%、戊酸 0.1 至 0.5%、己酸 2 至 6%、丁二酸 0.05 至 0.3%、戊二酸 0.5 至 1.5%、己二酸 8 至 15%、6-羥基己酸 10 至 20%、水份 20 至 30%、其他低分子酯類化合物例如含未皂化完全的環己醇基的酯類或酮類，及一些含 4 至 6 個碳的內酯類及未知有機物質等化合物約為 20 至 40%，如此之油層即為本發明回收方法之對象原料。

本發明自己內醯胺製程產生的廢鹼液中回收製造含 4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

至 6 個碳的二元酸酯類的方法，係包括下列處理程序：

(1)油層中有價物質的氧化與轉化：

己內醯胺製程在環己烷氧化階段產生的廢鹼液先以硫酸中和之，調整其酸鹼值而使水層與油層分離。於該油層中加入硝酸作為氧化劑，在適當的反應段數及溫度與壓力下進行油層有價物質的氧化與轉化反應，將大部分有價物質氧化與轉化成二元酸。

(2)氧化與轉化後反應液的兩段濃縮：

程序(1)的油層經上述硝酸氧化與轉化後得到的反應液進入兩段式濃縮裝置，第一段濃縮裝置將低沸點的單元酸及大部分硝酸餾出，第二段則藉高溫將殘留的硝酸及硝基化合物分解以回收大部分硝酸，並得到主要含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物。

(3)二元酸濃縮粗產物的酯化：

程序(2)所得含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物進入酯化設備內，加入含 1 至 4 個碳的烷基醇，於催化劑存在或不存在下進行酯化反應。為得到充分的酯化效果，酯化段亦分成兩段。第一段酯化段的溫度及壓力較低，可得到流動性較佳，且一半酸基完成酯化的半反應酯化中間產物，接著在第二段酯化段中將溫度及壓力提高，使酯化反應充分進行，得到高酯化率的二元酸酯類粗產物。

(4)二元酸酯的蒸餾：

程序(3)所得二元酸酯類粗產物進入至少一套以上的分餾或精餾塔內，得到單一成份的二元酸酯或者兩種以上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

成份混合的二元酸酯混合物。

圖式簡單說明

第 1 圖示本發明自己內醃胺製程產生的廢鹼液中回收製造含 4 至 6 個碳的二元酸酯類之流程圖。

發明詳細說明

以下對本發明自己內醃胺製程產生的廢鹼液中回收製造含 4 至 6 個碳的二元酸酯類之方法之各處理程序作更進一步的說明。

依據程序(1)，己內醃胺製程在環己烷氧化階段產生的廢鹼液先用硫酸中和，調整其酸鹼值使水層與油層分離，水層主要含硫酸鈉故送往硫酸鈉工廠以回收硫酸鈉；油層中則含有己二酸、6-羥基己酸及其他低分子酯類化合物，例如含未皂化完全的環己醇基的酯類或酮類及一些含 4 至 6 個碳的內酯類等有價物質。此程序中主要的作用是将油層中所含約 10 至 20% 的 6-羥基己酸等有價物質完全轉化成己二酸，並將上述其他低分子酯類化合物經過適當的氧化轉化成二元酸，以使氧化後的溶液內所含二元酸的成分大大提高，增加回收效益。為回收更多的二元酸用以製造二元酸酯，本發明中所用氧化劑除硝酸外，尚可加入一種以上之其他氧化劑如過氧化氫、過氧酸、高錳酸鉀等，在適當的溫度與壓力下進行油層有價物質的氧化與轉化反應。本發明使用的硝酸濃度一般為 10 至 90%，其中以 20 至 40% 最好。為使反應完全，硝酸與油層的重量比為 0.5-30:1，其中以 5-10:1 最好。為提高氧化效率所加入的其

五、發明說明(8)

他氧化劑之添加比例為 0 至 5%，其中以 0.01 至 1% 最好。反應條件為反應段數至少 1 段以上，其中以 2 至 5 段最好，每段的反應溫度及時間控制為不同；反應溫度範圍為 10 至 150℃，其中以 30 至 120℃ 最好，反應液自第一段流至最末一段時溫度逐漸提高，每段反應段間的溫度差異為 5 至 30℃，其中以 10 至 20℃ 的差異最好；每段反應段的反應時間一般為 5 分鐘至 4 小時，其中以 10 分鐘至 2 小時最好；反應壓力為絕對壓力 0.5 至 2 Kg/cm²，其中以 0.8 至 1.2 Kg/cm² 最好。反應中產生的 NO、NO₂ 等氣體則送至硝酸回收系統回收之。

依據程序(2)，程序(1)的油層經硝酸氧化與轉化後得到的反應液，接下來進入兩段式濃縮裝置。第一段濃縮裝置的濃縮溫度控制在 50 至 120℃，其中以 80 至 100℃ 最好；壓力可使用真空至常壓的方式，一般為絕對壓力 0.2 至 1.5 Kg/cm²，其中以 0.8 至 1.2 Kg/cm² 最好。第一段濃縮處理也可配合蒸氣汽提方式 (steam stripping) 以增加濃縮效果。第二段濃縮裝置的濃縮溫度則控制在 120 至 200℃，其中以 100 至 120℃ 最好；絕對壓力為 0.5 至 2.0 Kg/cm²，其中以 0.8 至 1.5 Kg/cm² 最好。濃縮分成兩段作用為本發明的一個技術特徵，由於硝酸會與有機物形成複雜的硝基化合物，無法以簡單的蒸餾或蒸氣汽提去除之，而蒸餾後的殘留物若含有硝基化合物則會影響後續的酯化程序，因此有必要以兩段濃縮。第一段係將低沸點及大部分的單元酸餾出，第二段則藉高溫將殘留的硝基化合物分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

解並回收其中的硝酸，而得到主要含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物。

依據程序(3)，程序(2)所得含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物進入酯化設備內，加入含 1 至 4 個碳的烷基醇，例如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇等。該等烷基醇與二元酸濃縮粗產物的重量比為 1-15:1，其中以 1-5:1 最好。同時不加入或加入 0 至 5% 的催化劑，其中以 0.1 至 1% 最好，使用的催化劑包括硫酸、磷酸、硝酸、各類烷磺酸或苯磺酸等，或者陽離子交換樹脂等，如上述進行酯化反應。為得到充分的酯化效果，本發明中酯化段亦分成兩段。為了得到流動性較佳，且一半酸基完成酯化的半反應酯化中間產物，第一段酯化段的溫度及壓力維持較低；溫度為 40 至 120℃，其中以 50 至 100℃ 最好；絕對壓力為 0.2 至 1.2 Kg/cm²，其中以 0.8 至 1.0 Kg/cm² 最好；酯化時間 0.5 至 8 小時，其中以 1 至 4 小時最好。接著在第二段酯化段中將溫度及壓力提高，使酯化反應充分進行；溫度為 80 至 200℃，其中以 100 至 150℃ 最好；絕對壓力為 0.8 至 2.5 Kg/cm²，其中以 1.0 至 1.5 Kg/cm² 最好；酯化時間 0.5 至 8 小時，其中以 1 至 4 小時最好；最終得到高酯化率的二元酸酯類粗產物，其酯化率達 85% 以上。

依據程序(4)，程序(3)得到的二元酸酯類粗產物進入至少一套以上的分餾或精餾塔內。蒸餾塔形式可採板式 (Plate type) 或充填式 (Packing type)。藉由控制板數及操作溫度與壓力，可以得到單一成份的二元酸酯或兩種

五、發明說明 (10)

以上成份混合的二元酸酯混合物。為得到可用作溶劑的二元酸酯混合物，理論板數至少 10 至 100，其中以 20 至 50 最好；操作壓力為絕對壓力 0.02 至 1.0 Kg/cm²，其中以 0.1 至 0.5 Kg/cm² 最好；收集溫度為 70 至 250°C，其中以 100 至 150°C 最好。

綜合上述本發明自己內醃胺製程產生的廢鹼液中回收製造含 4 至 6 個碳的二元酸酯類之方法之各處理程序，可用第 1 圖之流程圖加以說明如下。

首先，己內醃胺製程中環己烷在鈷鹽觸媒催化下，於 150 至 165°C，8 至 10 氣壓的條件下進行液相氧化反應，所得反應液以苛性鈉鹼化，得到含己二酸及 6-羥基己酸等有價物質的廢鹼液 1。於酸化槽 R1 中，使用硫酸 2 中和該廢鹼液 1，所得酸化槽反應液 3 流至沉降槽 R2 以進行分層。分層後之下層為硫酸鈉溶液 4，上層為油相有機酸溶液 5，該油相有機酸溶液 5 即作為本發明使用的原料，回收其中之有價物質。

該油相有機酸溶液 5 進入硝酸氧化系統 S1，新鮮的硝酸 7 與回收的硝酸 8 合併配成所需的硝酸濃度後，與催化劑 6 等一起加入硝酸氧化系統 S1，以進行油相有機酸溶液 5 的氧化與轉化反應。反應中產生的單元酸氣體與 NO、NO₂ 及其他氣體 10 等則送至硝酸、單元酸回收系統 T1 回收之。

自硝酸氧化系統 S1 出來的氧化後反應液 12 接著進入濃縮系統 S2。該濃縮系統 S2 包含有兩段的濃縮裝置。

五、發明說明(11)

自濃縮系統 S2 出來得到主要含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物 13。

該含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物 13 接著進入酯化系統 S3，含 1 至 4 個碳的烷基醇 17 與來自醇回收系統 T2 之回收醇 15 合併後加入該酯化系統 S3，另加入催化劑 14 以進行酯化反應。該酯化系統 S3 亦分成兩段。最終得到高酯化率的二元酸酯類粗產物 18。酯化反應中產生的水及過剩未反應的醇 16 則進入醇回收系統 T2，以進行醇的回收。

該二元酸酯類粗產物 18 接著進入蒸餾系統 S4，以進行分餾精餾操作。該蒸餾系統 S4 至少含有一套以上的分餾或精餾塔，藉由控制板數及操作溫度與壓力，可得單一成份的二元酸酯或兩種以上成份混合的二元酸酯混合物 21。蒸餾中產生的低沸點物進入醇回收系統 T2 以回收醇。

實施例

本發明將以下述實施例作說明，但本發明並不限於該等實施例所述的條件及內容。熟習本技藝者依據申請專利範圍作不同的調整與變化，皆涵括於本發明範圍之內。

(實施例 1)

己內醯胺製程中產生的廢鹼液用硫酸中和，調整其酸鹼值使水層與油層分離，油層含有有機酸的有價物質。取該油層 120g 作為本實施例的原料，分析其成份如下表 1 所示：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

表 1

成份	Wt. %	120g 原料中含二元酸的重量 (包括 6-羥基己酸)
甲酸	2.08%	
乙酸	2.07%	
丁酸	3.19%	
戊酸	0.23%	
己酸	5.42%	
丁二酸	0.08%	0.096g
戊二酸	0.85%	1.02g
己二酸	10.15%	12.18g
6-羥基己酸	15.07%	18.084g
水分	25.62%	
剩餘部份	35.24%	
合計	100%	31.38g

開始進行三段式氧化與轉化反應步驟。本反應採批式反應在常壓下進行，在 2 公升的反應瓶內，先加入 600 g 濃度 30% 的硝酸溶液，將上述 120g 的油層慢慢加入反應瓶內，一面繼續攪拌一面加料反應，此時油層與硝酸溶液的重量比為 1/5。第一段的反應溫度維持在 30℃，加料時間約 20 分鐘，加料完畢後，繼續反應 1 小時。接著進入第二段的反應，提高溶液溫度至 50℃，反應 1 小時。再提高溶液溫度至 70℃，反應 1 小時而進行第三段的反應。反應完成後進行濃縮操作。

濃縮操作採取兩段式濃縮。第一段濃縮至溫度約達 120℃ 時，通入蒸氣將溶液內游離的硝酸趕出後，停止通入蒸氣。繼續提高濃縮溫度至 140℃，將溶液內的硝基化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

合物完全分解後，停止濃縮操作，得到主要含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物 61.5g，分析其成份如下表 2 所示：

表 2

成份	Wt. %	61.5g 濃縮粗產物中含二元酸的重量 (包括 6-羥基己酸)
甲酸	無	
乙酸	無	
丁酸	無	
戊酸	0.29%	
己酸	無	
丁二酸	14.27%	8.78g
戊二酸	27.36%	16.83g
己二酸	34.03%	20.93g
6-羥基己酸	0.53%	0.33g
水分	無	
NO ₃ ⁻	0.045%	
剩餘部份	23.475%	
合計	100%	46.87g

(比較例 1)

按照美國專利 US6,063,958 描述的方法，使用與實施例 1 同樣的原料，即己內醯胺製程產生的廢鹼液用硫酸中和，調整其酸鹼值使水層與油層分離，油層為含有有價物的有機酸，水層為硫酸鈉水溶液。取油層 120g 及水層 370g 作為本比較例的原料。

上述含有有價物的油層 120g 首先以 18% 硫酸水溶液 600g 在 70℃ 至 80℃ 下萃取，靜置分成兩層，得到上層液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

60g 及下層液 660g (溶液 A)，此下層液為含有有價物的有機酸水溶液。

上述含硫酸鈉的水溶液 370g 以環己醇及環己酮混合溶劑 370g 在常溫下進行萃取，靜置分成兩層，得到上層液 420g (溶液 B) 及下層液 320g，此上層液為含有有價物的有機酸及溶劑的油層液。

接著以溶液 B 再萃取溶液 A，得到的萃取油層液經過餾除溶劑後得到己二酸 7.3g 及 6-羥基己酸 9.8g，兩者合計 17.1g。與實施例 1 比較，同樣的油層 120g，實施例 1 最後得到己二酸 20.93g 及 6-羥基己酸 0.33g，兩者合計 21.26g，多於本比較例之 17.1 克，且其中己二酸所佔比例遠高於本比較例者。

(實施例 2)

取實施例 1 所得濃縮粗產物 50g 進行以下的酯化及蒸餾操作。酯化在常壓下進行，在 500ml 的反應玻璃瓶上方裝上迴流水冷卻管，通入冷水迴流冷卻，於瓶中放入甲醇 100g 及濃縮粗產物 50g，加入對甲苯磺酸單水合物 (催化劑) 0.5g，開始進行第一段酯化反應。酯化溫度控制於 80℃，反應 2 小時後，移除迴流水冷卻管，繼續加熱將未反應殘留的甲醇及反應產生的水蒸出。接著進行第二段酯化反應，提高酯化溫度至 110℃，慢慢加入甲醇 200g，一面加入甲醇一面維持酯化反應溫度於 110℃，甲醇加入時間約 4 小時。加料完畢後，繼續加熱將未反應殘留的甲醇及反應產生的水蒸出，得到含 4 至 6 個碳的二元酸甲酯粗

五、發明說明 (15)

產物 53.5g。利用氣相層析儀分析其中各二元酸甲酯成份及計算其酯化率如下表 3 所示：

表 3

	二元酸甲酯粗產物成份 (%)	酯化率 (%)
丁二酸甲酯	14.13%	85.6%
戊二酸甲酯	27.68%	89.3%
己二酸甲酯	32.64%	86.1%

酯化率計算：

$$\text{丁二酸甲酯酯化率}(\%) = [(53.5\text{g} \times 14.13\%) / 146.14] / [(50\text{g} \times 14.27\%) / 118.09] \times 100 = 85.6\%$$

$$\text{戊二酸甲酯酯化率}(\%) = [(53.5\text{g} \times 27.68\%) / 160.17] / [(50\text{g} \times 27.36\%) / 132.11] \times 100 = 89.3\%$$

$$\text{己二酸甲酯酯化率}(\%) = [(53.5\text{g} \times 32.64\%) / 174.19] / [(50\text{g} \times 34.03\%) / 146.14] \times 100 = 86.1\%$$

取二元酸甲酯粗產物 50g 放入 250ml 蒸餾瓶內，在真空度 30mmHg 下進行蒸餾操作，收集 110 至 190℃ 間的蒸出物，得到透明之高純度含 4 至 6 個碳的混合二元酸甲酯蒸餾產物 35.1g。利用氣相層析儀分析其中各二元酸甲酯成份及計算其產率如下表 4 所示：

五、發明說明 (16)

表 4

	二元酸甲酯粗產物成份 (%)	產率(%)
丁二酸甲酯	17.93%	89.1%
戊二酸甲酯	37.58%	95.3%
己二酸甲酯	41.61%	89.5%

(實施例 3)

取與實施例 1 同樣的油層 120g 作為本實施例的原料 (其成份與實施例 1 相同)，開始進行二段式氧化與轉化反應。本次反應採批式反應在常壓下進行，在 2 公升的反應瓶內，先加入 360 g 濃度 50% 的硝酸溶液及 10g 的 35% 過氧化氫溶液。將上述 120g 的油層慢慢加入反應瓶內，一面繼續攪拌一面加料反應，此時油層與硝酸溶液的重量比為 1/3。第一段的反應溫度維持在 50℃，加料時間約 30 分鐘，加料完畢後，繼續反應 2 小時。接著進入第二段的反應，提高溶液溫度至 70℃，反應 2 小時，反應完成後進行以下的濃縮操作。

濃縮操作採取兩段式濃縮，第一段濃縮至溫度約達 120℃ 時，通入蒸氣將溶液內游離的硝酸趕出後，停止通入蒸氣，繼續提高濃縮溫度至 140℃，將溶液內的硝基化合物完全分解後，停止濃縮操作，得到主要含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物 62.49g，分析其成份如下表 5 所示：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(17)

表 5

成份	Wt. %	62.49g 濃縮粗產物中含二元酸的重量 (包括 6-羥基己酸)
甲酸	無	
乙酸	無	
丁酸	無	
戊酸	0.21%	
己酸	無	
丁二酸	13.48%	8.42g
戊二酸	26.48%	16.55g
己二酸	32.76%	20.47g
6-羥基己酸	0.55%	0.34g
水分	無	
NO ₃ ⁻	0.07%	
剩餘部份	26.45%	
合計	100%	45.78g

由以上結果可知，原來油層中含二元酸（包括 6-羥基己酸）的重量為 31.38g，經過本發明的操作後，濃縮粗產物中含二元酸（包括 6-羥基己酸）的重量增加至 45.78g，增加量為 14.4g，增加率為 45.89%，而且 6-羥基己酸的重量明顯降低，故濃縮粗產物主要為含 4 至 6 個碳的二元酸。

(實施例 4)

取實施例 3 所得濃縮粗產物 50g 進行以下的酯化及蒸餾操作。在 500ml 的高壓反應器內，放入甲醇 150g 及濃縮粗產物 50g，反應器出口管路封閉，開始進行第一段酯化反應。酯化溫度控制於 90℃，反應 2 小時後，打開出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

口管路，繼續加熱將未反應殘留的甲醇及反應產生的水蒸出。接著進行第二段酯化反應，提高酯化溫度至 120℃，慢慢加入甲醇 200g，一面加入甲醇一面維持酯化反應溫度於 120℃，壓力維持在約 1.2 Kg/cm² 左右，甲醇加入時間約 4 小時。加料完畢後，繼續加熱將未反應殘留的甲醇及反應產生的水蒸出，得到含 4 至 6 個碳的二元酸甲酯粗產物 54.1g。利用氣相層析儀分析其中各二元酸甲酯成份及計算其酯化率如下表 6 所示：

表 6

	二元酸甲酯粗產物成份 (%)	酯化率 (%)
丁二酸甲酯	13.29%	86.2%
戊二酸甲酯	26.38%	88.9%
己二酸甲酯	31.51%	87.3%

取以上所得二元酸甲酯粗產物 50g 放入 250ml 蒸餾瓶內，在真空度 30mmHg 下進行蒸餾操作，收集 110 至 190℃ 間的蒸出物，得到透明之高純度含 4 至 6 個碳的混合二元酸甲酯蒸餾產物 34.0g。利用氣相層析儀分析其中各二元酸甲酯成份及計算其產率如下表 7 所示：

表 7

	二元酸甲酯粗產物成份 (%)	產率 (%)
丁二酸甲酯	18.29%	93.58%
戊二酸甲酯	37.40%	96.41%
己二酸甲酯	41.87%	90.36%

五、發明說明 (19)

(實施例 5)

本反應採連續式反應在常壓下進行。取與實施例 1 同樣的油層作為本實施例的原料(其成份與實施例 1 相同)，硝酸溶液濃度配成 40%，在二段式連續式氧化與轉化反應裝置中，以定量泵浦同時連續打入油層及硝酸溶液，控制油層與硝酸溶液的打液量，使其重量比為 1/7。第一段的反應溫度維持在 50℃，反應滯留時間為 1 小時，第二段的反應溫度維持在 70℃，反應滯留時間仍為 1 小時。收集第二段出來的反應液進行濃縮操作，濃縮操作採如實施例 1 同樣之批次操作，得到主要含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物 62.89g。分析其成份得知，濃縮後的樣品中含二元酸（包括 6-羥基己酸）的重量為 48.73g，比原來油層中含二元酸（包括 6-羥基己酸）的重量 31.38g，增加重量 17.35g，增加率為 55.29%。

(實施例 6)

取實施例 5 所得濃縮粗產物 50g 進行以下的酯化及蒸餾操作。本酯化反應採連續式進料，在第一段酯化反應器中先放入甲醇 100g，以定量泵浦同時連續打入甲醇及濃縮粗產物，控制甲醇及濃縮粗產物的打液量，使其重量比為 2/1，酯化溫度控制於 80℃，反應滯留時間 1 小時。接著流入第二段酯化反應器，提高酯化溫度至 130℃，並以定量泵浦打入甲醇，控制甲醇的打液量，使甲醇的打液量與第一段濃縮粗產物的打液量之重量比為 3/1，反應滯留時間 1 小時。繼續加熱將未反應殘留的甲醇及反應產生的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

水蒸出，得到含 4 至 6 個碳的二元酸甲酯粗產物 55.1g。
利用氣相層析儀分析其中各二元酸甲酯成份及計算其酯化率如下表 8 所示：

表 8

	二元酸甲酯粗產物成份 (%)	酯化率(%)
丁二酸甲酯	14.1%	87.5%
戊二酸甲酯	27.3%	89.1%
己二酸甲酯	30.2%	88.1%

元件符號說明

R1 酸化槽	S1 硝酸氧化系統
R2 沈降槽	S2 濃縮系統
T1 硝酸、單元酸回收系統	S3 酯化系統
T2 醇回收系統	S4 蒸餾系統
1 廢鹼液	2 硫酸
3 酸化槽反應液	4 硫酸鈉溶液 (水相)
5 油相有機酸溶液	6 催化劑
7 新鮮之硝酸溶液	8 回收之硝酸溶液
9 回收之單元酸	10 NO _x 等氣體
11 NO _x 等氣體及硝酸	12 氧化後反應液
13 二元酸濃縮粗產物	14 催化劑
15 回收之醇	16 水及未反應之醇
17 醇	18 二元酸酯粗產物
19 未反應之醇	20 蒸餾後之殘渣
21 二元酸酯產物	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種自己內醯胺製程產生的廢鹼液中回收製造 4 至 6 個碳的二元酸酯類的方法，包括下列處理程序：

(1) 己內醯胺製程產生的廢鹼液先用硫酸中和，調整其酸鹼值使水層與油層分離後，於該油層中加入硝酸，將有價物質氧化轉化成二元酸，得到含二元酸的氧化反應液；

(2) 程序 (1) 所得含二元酸的氧化反應液接著進入兩段式濃縮裝置，第一段將低沸點的單元酸及硝酸餾出，第二段將殘留的硝酸及硝基化合物分解，得到主要含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物；

(3) 程序 (2) 所得含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物中，加入含 1 至 4 個碳的烷基醇，進行兩段式酯化反應，第一段得到半反應酯化中間產物，第二段得到二元酸酯粗產物；

(4) 程序 (3) 所得二元酸酯粗產物再經蒸餾，得到單獨或混合之二元酸酯類化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中程序 (1) 中除硝酸外，尚加入一種以上之其他氧化劑。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該其他氧化劑係選自過氧化氫、過氧酸及高錳酸鉀。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中硝酸之濃度為 10 至 90%。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中硝酸與油層之重量比為 0.5 至 30 : 1。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該其他氧化劑之添加比例為 0 至 5%。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中程序 (1) 之氧化與轉化反應之條件如下：反應段數 1 段以上，反應溫度範圍為 10 至 150℃，反應液自第一段流至最末一段，溫度逐漸提高，每段反應段間的溫度差異為 5 至 30℃，每段反應段的反應時間為 5 分鐘至 4 小時，反應壓力為絕對壓力 0.5 至 2 Kg/cm²。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中程序 (2) 之兩段式濃縮裝置第一段的濃縮溫度為 50 至 120℃，絕對壓力為 0.2 至 1.5 Kg/cm²；第二段的濃縮溫度為 120 至 200℃，絕對壓力為 0.5 至 2.0 Kg/cm²。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中程序 (3) 中之含 1 至 4 個碳的烷基醇係選自甲醇、乙醇、丙醇及丁醇。
10. 如申請專利範圍第 1 或 9 項之方法，其中該含 1 至 4 個碳的烷基醇與二元酸濃縮粗產物的重量比為 1-15:1。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中程序 (3) 中再加入催化劑，該催化劑可選自硫酸、磷酸、硝酸、各類烷磺酸或苯磺酸，或陽離子交換樹脂。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該催化劑之添加量為 0 至 5%。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中程序 (3) 之兩段式酯化反應之條件如下：第一段酯化段的溫度為 40 至

六、申請專利範圍

120℃，絕對壓力為 0.2 至 1.2 Kg/cm²，酯化時間為 0.5 至 8 小時；第二段酯化段的溫度為 80 至 200℃，絕對壓力為 0.8 至 2.5 Kg/cm²，酯化時間 0.5 至 8 小時。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中程序（4）中使用之蒸餾裝置可為板式或充填式。

15.如申請專利範圍第 1 或 14 項之方法，其中程序（4）之蒸餾反應之條件如下：理論板數為 10 至 100，絕對壓力為 0.02 至 1.0Kg/cm²，溫度為 70 至 250℃。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，包括下列處理程序：

（1）己內醯胺製程產生的廢鹼液先用硫酸中和，調整其酸鹼值使水層與油層分離後，於該油層加入濃度為 10 至 90%的硝酸，硝酸與油層的重量比為 0.5 至 30:1，進行氧化與轉化反應將有價物氧化轉化成二元酸，得到含二元酸的氧化反應液；

（2）程序（1）所得含二元酸的氧化反應液，接著進入兩段式濃縮裝置，第一段濃縮裝置的濃縮溫度控制在 50 至 120℃，絕對壓力為 0.2 至 1.5 Kg/cm²，第二段濃縮裝置的濃縮溫度控制在 120 至 200℃，絕對壓力為 0.5 至 2.0 Kg/cm²，得到主要含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物；

（3）程序（2）所得含 4 至 6 個碳的二元酸濃縮粗產物中，加入含 1 至 4 個碳的烷基醇及催化劑，進行兩段式酯化反應，第一段酯化段的溫度為 40 至 120℃，絕對壓力為 0.5 至 1.2 Kg/cm²，酯化時間為 0.5 至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

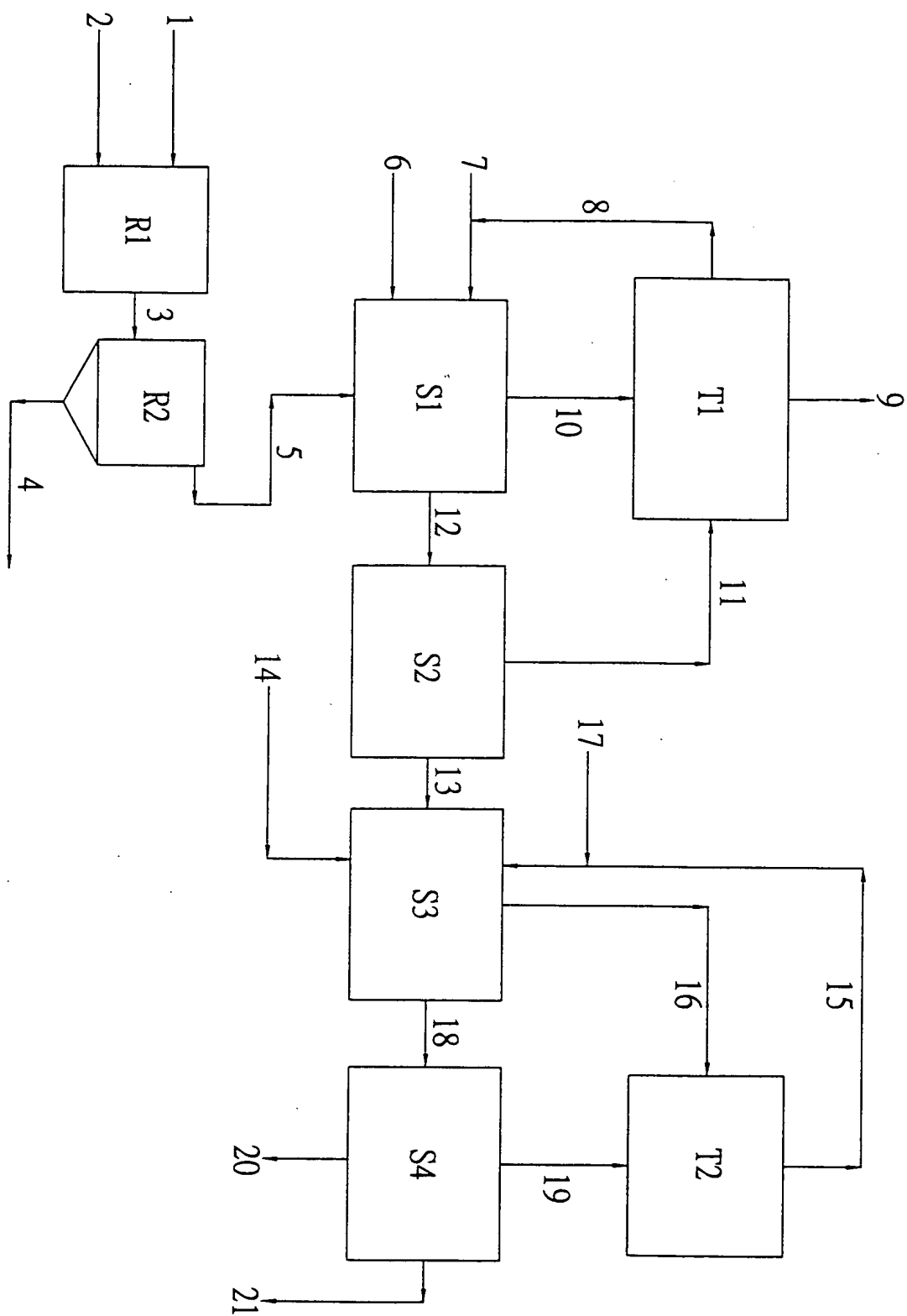
六、申請專利範圍

8 小時，第二段酯化段的溫度為 80 至 200℃，絕對壓力為 0.8 至 2.5 Kg/cm²，酯化時間 0.5 至 8 小時，得到二元酸酯粗產物；

(4) 程序 (3) 所得二元酸酯粗產物進入板式或充填式的蒸餾塔，理論板數至少 10 至 100，操作壓力為絕對壓力 0.02 至 1.0 Kg/cm²，溫度為 70 至 250℃，得到單獨或混合的二元酸酯類化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線



第 1 圖